

Record Display Form

Page 1 of 1

First HitPrevious DocNext DocGo to Doc#

JP 53075278 A

JP

L2: Entry 11 of 13

File: DWPI

Jul 4, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-57571A

DERWENT-WEEK: 197832

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent, heat-shrinkable polyolefin film prodn. - by forming blend of high and low melting resins as tube or sheet, irradiating and drawing

PRIORITY-DATA: 1976JP-0150814 (December 17, 1976)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	<u>JP 53075278 A</u>	July 4, 1978		000	
<input type="checkbox"/>	<u>JP 82034085 B</u>	July 21, 1982		000	

INT-CL (IPC): B29D 7/24; C08J 7/10; C08L 23/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53075278A

BASIC-ABSTRACT:

A polyolefin resin blend consisting of ≥ 1 high melting resin and ≥ 1 low melting resin with the blend ratio of 10:90-45:55 and with the difference in melting point between the two being 10-80 degrees C, is formed into sheet or tube of thickness 100-1500 μ u.

The sheet or tube is irradiated with ionising radiation to a gel ratio of 10-80% and is drawn in machine or crosswise direction for orientation at a temp. below the m.pt. of the high melting resin and higher by ≥ 5 degrees C than that of the low melting resin. The elongation ratio is 3-15 (4-10). The stretched film is cooled rapidly to a temp. lower by 5 degrees C than the m.pt. of the low melting resin pref. within 30 seconds after the start of drawing.

The polyolefin resins are e.g. low and high density polyethylenes, polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer resin, syndiotactic 1,2-polybutadiene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene copolymer and ethylene-ethyl acrylate copolymer. The film shows a shrinkage percentage-temp. curve gentler than that of the conventional olefinic shrinkable film. It is also excellent in transparency and has a high shrinkage stress.

Previous DocNext DocGo to Doc#

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開

昭53-75278

⑪Int. Cl.²
B 29 D 7/24
C 08 J 7/10
C 08 L 23/00

識別記号

⑫日本分類
25(9) K 4
25(1) C 111.8
25(5) K 124

庁内整理番号
6613-37
6358-48
6365-47

⑬公開 昭和53年(1978)7月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭熱収縮性フィルムの製造方法

⑮特 願 昭51-150814
⑯出 願 昭51(1976)12月17日
⑰発 明 者 井上正
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
同 藤田升将
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内

⑱発 明 者 桑原積
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
⑲出 願 人 旭ダウ株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目1
番2号
⑳代 理 人 弁理士 三宅正夫

1 発明の名称

熱収縮性フィルムの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の高融点樹脂と低融点樹脂との重量比が10〜45対90〜55であり、かつそれら樹脂の融点差が10〜65℃であるポリオレフィンブレンド樹脂をシート又はチューブ状に成形押出成形し、該成形物をゲル分率が10〜80%になるようにイオン化放射線照射し、ついで高融点樹脂の融点以下、低融点樹脂の融点の5℃以上の温度範囲で少くとも一方に延伸することを特徴とする熱収縮性フィルムの製造方法。

(2) シート状又はフィルム状成形物の厚さが100〜1,500μmである特許請求の範囲第1項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(3) 延伸倍率が5〜15である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(4) 延伸倍率が4〜1.8である特許請求の範囲第

1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(5) 延伸倍率に依存する特許請求の範囲第1項をいし第4項のいずれかに記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、新規な熱収縮性フィルムの製造法に關し、更に詳しくは、従来のポリオレフィン系熱収縮性フィルムよりも、熱収縮率-収縮量比曲線の傾きがゆるやかなポリオレフィン系熱収縮性フィルムの製造方法に關するものである。

熱収縮性フィルム(以下シムラックフィルムという)は、低密度ポリエチレン(以下LDPEという)系、ポリプロピレン(以下PPという)系およびポリ塩化ビニル(以下PVCという)系のシムラックフィルムが代表的なものであり、これらは被包装物を一旦温庫(クーブ)に投入(一次アップという)した後、キフトンネルを通過させるなどの方法で加熱し、フィルムを収縮(以下二次アップという)させることによりフィットを確保

に上げるものである。LDPE系フィルムは透明性がよく、収縮応力が小さいばかりでなく、収縮温度が低い利点を有するものの熱収縮率-収縮温度曲線の傾きの立上りが大きい。即ち、ある温度(通常100℃前後)に達すると急激に大きさを熱収縮率を有し、その収縮率よりも5℃でも低い場合には、極端に小さい熱収縮率しか持たない。また、大きな熱収縮率を有するため必要以上に温度を上げると、樹脂の酸化により脆化するという欠点があり、ハフトン系の収縮コントロールが難しい。PE系シランフィルムは熱収縮率-収縮温度曲線は、ゆるやかなものの通常の収縮温度に必要熱収縮率(少なくとも、縦、横方向の一方が30~50%)を得るための温度(以下、適正収縮温度という)が高いという欠点がある。PE系シランフィルムは、熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかであり、また適正収縮温度も低温であり、可塑剤の添加量により可成りの巾で変えることが可能である。

適正収縮温度については、一般に低い方が被包

時間MS-75274の
被包に対する、熱の必要を抑えることができるので好ましく、特に熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかなものは、ハフトン系の収縮コントロールを広くできるので好ましい。

特に、この特性を有するシランフィルムは二次フッ化時の被包および収縮不足による製品の発生等の包材ミスがないことより、実用上具備すべき非常に大きな特性を有したシランフィルムとなる。本発明者らは、このような被包より製造検討した結果、熱点(ドロロで測定される、以下同じ)が高くなる樹脂をブレンドし、押出機より挤出し、シート又はチューブを作り、これにイオン化放射線を照射処理させて、熱点の低い方の樹脂の樹脂温度を上げた後、次いで、加熱処理して硬化させ、製品フィルムとすることにより透明性の良好な、収縮応力の大きいしかも熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかかつ適正収縮温度が、熱点の低い樹脂と高いシランフィルムとのせりよりも相違低いという特性を有するフィルムを得ることが出来ることを見出したのである。

る。

熱点が高くなるという場合の上限は、特に限定はしないが、ポリオレフィン系樹脂では、PEが最も高く(例えば165℃)、非極性ポリマーを含む多いエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAという)が最も低い(例えば約90℃)。この組合わせの場合、90~165℃程度の熱点差があるが、実用上はこの程度の温度差でも十分効果を果たし得ることができる。熱点の差が小さい場合についても、その差の範囲内において熱収縮率-収縮温度曲線の傾きをゆるやかにできるがその差が、余り小さい場合には実用上の効果が小さいので10℃は少なくとも必要であつて、必要の範囲内で、ブレンドすべき樹脂を選ばなければならない。本発明に用いられる樹脂は、LDPE、高密度ポリエチレン(以下HDPEという)、PE、EVA、アイソノマー樹脂(以下IBRという)、ポリオレフィン系樹脂、エチレン/プロピレン(以下PPという)、エチレンと他のオレフィンとの例えばエチレンを50%以上含むプロピレン、ブ

テンの共重合体及びポリブチレン-エチレンアクリレート共重合体である。

ブレンドする場合は、熱点の低い樹脂を全樹脂量の多くても50重量%以下、好ましくは10重量%以下の割合でブレンドする。これは、フィルムが収縮する場合は、熱点の低い方の樹脂の影響を、より多く受けるためである。一方、ブレンド割合の最低限は5重量%程度であるが、余り少ないとブレンドの効果が得られず熱点の低い樹脂のみの熱収縮率-収縮温度曲線と大差をなくするため、通常、10重量%程度以上である。即ち、高熱点樹脂と低熱点樹脂との重量比は10~45対90~55である。

ブレンド樹脂の押出は、通常の押出機を用いて、必要厚さのシート又はチューブを成形して、イオン化放射線を照射し、次いで硬化して硬化させた製品フィルムとする。この場合、シート又はチューブの厚さはイオン化放射線を均一に照射できる厚さであればよく、硬化効率と硬化後のフィルム厚みにより決まるものであるが、通常100~1500

ルが、取扱上も測定条件を均一に行う上からも適当である。抽出量は、膜の厚さ及びメートルインデックス（以下MIという）の大小によつて適当な値をばよく、膜の両側の膜面を合わせて若干イオン化度の低い膜面は、後記する測定法に従つて測定したゲル分率で表わすが、本発明の効果を増大させるためには、10～80%の範囲内が適当である。なお、ゲル分率は得るα-ケツレンで試料を抽出し、不溶無物分の割合を式次より表示したものである。

$$\text{ゲル分率}(\%) = \frac{(\alpha\text{-ケツレン抽出後の試料重量}) - (\text{抽出された重量})}{(\alpha\text{-ケツレン抽出後の試料重量})} \times 100$$

ゲル分率が低すぎると、設定を延伸が出来ない。これは膜の低い方の膜面の耐熱性が、十分にあるが、ついでに高い方と見られる。また、ゲル分率が高すぎると延伸の際、延伸速度が大きくなるといふことから、本発明の効果を増大させるためには、上記した10～80%の範囲が適当である。延伸加圧速度は、膜の低い方の膜面の耐熱性より

5℃以上、膜の両方の膜面の耐熱性と同一か、それ以下の値が適当である。この範囲より低くても延伸は出来るが安定な延伸は難しい。一方、この範囲より高い膜面では延伸は安定で出来るものの、フィルムに十分な配向がつかず、その結果、収縮力の大いしシュリンクフィルムは得難い。従つて、延伸速度は、膜の低い方の膜面の耐熱性以下が望ましい。延伸は縦方向（以下MDという）、横方向（以下TDという）に行うが、少なくとも一方向に5倍以上行うことにより十分な配向をかけることができる。この場合、延伸を開始してからなるべく早く膜の低い側の耐熱性よりも5℃以下に冷却することが必要である。好しくは30秒以内で冷却することが望ましい。延伸倍率は一向向に1.5倍程度までとることが出来るが、シート又はチューブの長さや幅、フィルムの厚さの関係及びMD又はTDの延伸倍率のとり方により適当な値をばよいが、通常、一向向1.0倍以下程度で十分目的を達することができる。得られるフィルムの機械的物性は、延伸延伸フィルム

の一般的物性と均質の効果が得られており、未延伸延伸フィルムに比べて、引張破断強度は、4倍以上になり、引張破断伸びは1/4～1/2程度で抑えることができる。透明性は、ブレンドする樹脂の透明度により異なるが、少くとも未延伸のフィルムに比べて、格段に良くなる。このことは、延伸フィルムの特徴であり、特公開37-10073号公報あるいは、英国特許第992,957号明細書等に述べられている特徴と同じである。しかしながら、これらの方法で得られるフィルムは、前述した様な熱収縮率-延伸温度曲線の破れの立ち上がりが大きき、本発明のように、その破れを、任意にコントロールすることはできない。本発明のポリマーブレンドを行うに際し、膜の両側の膜面は、その耐熱性が大巾に違つていても、必要に応じて2種以上混合して用いてもよく、その割合は、目的に応じて任意である。しかしながら、膜の低い方の膜面に対する、膜の両方の膜面のブレンド割合は、前述の如く、好ましくは全膜面中10～45重量部の範囲で感じなければならぬ。

プラスチックの加工で、通常用いられる少量の酸化剤や改質剤、すなわち成炭化剤、熱安定剤、荷重停止剤、ブロッカング防止剤、スリッパ剤、顔料着色剤、防曇剤、粘着付着剤等が、本発明のシュリンクフィルムの製造に際して用いられることができる。本発明のシュリンクフィルムは、F系系シュリンクフィルム、F系系シュリンクフィルム、F系系シュリンクフィルムと同様の用途に用いることができることは言うまでもない。尚ら、物品の包装、カバー、ディスプレイ効果、塗油、保存効果、等を目的として用いられる。これは、通常、少なくとも両面は、従来フィルムとして用いられるが、本発明のシュリンクフィルムは、ブレンドする樹脂の耐熱性が20℃以上違つたものは単にオーバーラップして、ホットプレスするだけで、両面一次ラップでは、ホットプレスしても、二次ラップすることにより、二次ラップの工程で、耐熱性の低い方の膜面の耐熱性より高い耐熱条件になるように、ホットプレス条件を適当にとり、フィルム両面に

トレーンでできる解吸を有している。

以下に実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

酢酸ビニル含量 10 重量%の EVA (MI = 1.0 融点 72℃) と HDPB (MI = 1.0 融点 = 0.9 50℃) を 7 対 3 の割合でブレンドし、 $L/D = 1.0$ の 4.5mm 押出機に塊状ダイを取り付け、ダイ温度 220℃ で、チューブ状に押出し、ダイより 150mm 下方に水冷リングを取り付け、水にてチューブを急冷し、真空引取機で引き取り、直径 500mm、肉厚 500μm のチューブを成形した。このチューブをフラットにし、電子線照射装置 (日本ヘイセルテック社製) で、500 kV - 25 mA の条件で、ゲル分率が 55% になるように、長さ 200mm 照射した。この条件で照射したチューブを、肉厚 150mm、長さ 800mm の外周加熱炉 4m / min の速度で送り込み、炉の下部から、1200mm の所にセツとしたニアプロールで 200mm/min の速度で引きとり、即ち MD

特開 2003-75278 号
倍率 (以下倍率という) が 5 倍である。加熱の割合は、加熱炉出口のチューブ温度が 100℃ になるように加熱する。引取ニアプロールの上部は、開口部、45°、高さ 400mm、1本あたり 0.5mm 径 40mm よりなるアフレーターを取り付けられており、またその下部より 500mm のところに、内径 400mm のエアリングが取り付けられている。加熱されたチューブは、エアダクトを用いて空気を送り、チューブをふくらませ、ふくらんだチューブ (以下バブルという) は、エアリングからの空気でより冷却され、アフレーターでバブルをフラットにし、ニアプロールより引き取る。このときのバブルの直径が 330mm になるようにエアを注入した。すなわち、0.9 倍率 (以下倍率という) は 2 倍である。また、ニアプロールに入るときのフィルムは温度は 65℃ であった。得られたフィルムは厚さ約 1.4mm でその特性を第 1 表に示した。また、熱収縮率 - 収縮温度曲線は第 1 図のとおりである。一方、上記と全く同様の条件で EVA のみのフィルムを作り、物理と熱収

縮率 - 収縮温度曲線を示し、第 1 図及び第 1 表に示した。第 1 図からわかるように、ブレンドフィルムは熱収縮率 - 収縮温度曲線の傾きが著しくゆるやかになっている。第 1 図では MD の熱収縮率 - 収縮温度曲線を示したが、DD についても同様の傾向であった。

第 1 表

	引張破断強度 (MPa)		引張延伸率 (%)		熱収縮率 (%)		倍率
	MD	DD	MD	DD	MD	DD	
ブレンド フィルム	10.2	11.4	110	95	110	170	0.9
EVA のみの フィルム	9.0	10.3	140	120	110	100	0.8

実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 2

実施例 1 と同様の方法、条件でポリマーのブレンド割合のみを変えて実施した。ブレンド割合は第 2 表の通りであり、ゲル分率は実施例 2 は 65%、実施例 3 は 52% であった。得られた熱収縮率 - 収縮温度曲線は、第 2 図に示した通りである。

第 2 図から得るように、HDPB の混合量が 5 重量% 以下であればその効果はなく、第 1 図の EVA のみのフィルムと同じになり、また 50 重量% 以上では EVA の効果がなくなる。

第 2 表

	EVA (%)	HDPB (%)
実施例 2	90	10
3	60	40
比較例 1	95	5
4	50	50

実施例 4 ~ 6

酢酸ビニル含量 10 重量%の EVA (MI = 1.0 融点 72℃) と PP (MFR_{300℃} = 5 密度 = 0.90 融点 165℃) を第 3 表に示すブレンド割合でブレンドし、実施例 1 と同様の押出機を用いて、ダイ温度を 240℃ に設定して、直径 50mm、肉厚 400μm のチューブを成形し、電子線照射装置にて、1.5MeV 照射した。照射後のゲル分率

特開第53-75278(5)

表 4 続

	引張強新強度 (kg/cm ²)		引張延伸率 (%)		熱収縮率 (%/mm ²)	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
実施例4	11.9	8.5	115	155	140	100
5	8.5	6.0	100	155	130	100
6	9.0	6.0	84	255	160	90

は実施例4は55%、実施例5は45%、実施例6は44%であった。Cの原料組成したチューブを実施例1と同じ延伸装置にて加熱出口のチューブ温度が140℃になるように加熱して、実施例1と同様の操作にて、 $TOR=4$ 倍、 $BAR=4$ 倍で2軸延伸を行った。フィルム厚みは17μmで、その特性は第4図K示し、熱収縮率-収縮温度曲線は第5図K示した。

表 3 続

	EVH(%)	PR(%)
実施例4	90	10
5	80	20
6	70	30

実施例7

メタクリル酸含量20%、中和度40モル%のMAタイプのIR(MI=0.9、融点87℃)とBDPP(MI=1.0、密度=0.95、融点124℃)を6対2のブレンド割合でブレンドし、パイ温度200℃、加熱出口のチューブ温度110℃以外は、実施例1と同じ条件で成膜した結果、第4図に示す熱収縮率-収縮温度曲線のフィルムを得た。なお、原料後のゲル分率は55%であった。

実施例8

シンジオタクチック1,2-ポリプロピレン

(MFR100℃=5、融点80℃)とPP(MFR300℃=8、密度=0.90、融点145℃)とを7対3

の割合でブレンドし、押出温度200℃でチューブを成膜し、原料温度80℃、加熱出口のチューブ温度130℃以外は、実施例1と同様の方法で2軸延伸を行った。なお、原料後のゲル分率は48%であった。熱収縮率-収縮温度曲線を第5図に示した。

4. 図面の簡単な説明

図は例れも熱収縮フィルムの熱収縮率と収縮温度との関係を示すもので、第1図、第2図は本発明に用いられる混合樹脂と単独樹脂とのグラフの比較を示す図、第3図、第4図及び第5図は例れも本発明の実施例のグラフ図である。

代理人 三宅正夫

特許明53-75278(5)

